

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08231212  
PUBLICATION DATE : 10-09-96

APPLICATION DATE : 28-02-95  
APPLICATION NUMBER : 07040395

APPLICANT : KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE;

INVENTOR : SHIOMI OSAMU;

INT.CL. : C01B 31/10 B01J 20/20 B09B 3/00 C02F 1/40 C10B 57/04 C10L 7/00

TITLE : PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON

ABSTRACT : PURPOSE: To produce an activated carbon using a heavy and crude oil ash generated by a combustion of a heavy oil and a crude oil used as a fuel for power generation at a thermal power plant, etc.

CONSTITUTION: The method is composed of a first stage in which the heavy and crude oil ash is washed with an acid or water and dried, a second stage in which PVA, CMC, etc., are kneaded as a binder and the mixture is granulated under pressure, a third stage in which the ash is heated at 600°C for 30min in an inert gas to carbonize the ash and a fourth stage in which the carbonized matter is activated with gaseous CO<sub>2</sub> and steam.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231212

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/10			C 0 1 B 31/10	
B 0 1 J 20/20			B 0 1 J 20/20	E
B 0 9 B 3/00			C 0 2 F 1/40	E
C 0 2 F 1/40			C 1 0 B 57/04	1 0 1
C 1 0 B 57/04	1 0 1		C 1 0 L 7/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-40395	(71) 出願人	000156938 関西電力株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月28日	(72) 発明者	河野 眞司 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内
		(72) 発明者	角野 匡 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内
		(72) 発明者	塩見 修 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 岡崎 謙秀 (外1名)

(54) 【発明の名称】 活性炭の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 火力発電所等の発電用燃料として使用される重油、原油の燃焼により発生する重原油灰を利用した活性炭の製造方法を提供すること。

【構成】 重原油灰を酸または水により洗浄および乾燥する第1工程と、PVA、CMC等をバインダーとして混練、加圧造粒する第2工程と、600℃で30分不活性ガス中で加熱し炭化する第3工程と、800～950℃で炭酸ガス、水蒸気により賦活を行う第4工程からなる活性炭の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重原油灰を酸または水により洗浄および乾燥する第1工程と、PVA、CMC、等をバインダーとして混練、加圧造粒する第2工程と、600℃で30分不活性ガス中で加熱し炭化する第3工程と、800～950℃で炭酸ガス、水蒸気により賦活を行う第4工程からなる活性炭の製造方法。

【請求項2】 洗浄工程が、原重油灰の約20倍量の洗浄水によっておこなわれることを特徴とする請求項1記載の活性炭の製造方法。

【請求項3】 乾燥灰重量の約20%のバインダーを溶液で溶解したバインダー液を乾燥灰と混合し、含水率を約20%まで乾燥し造粒を行うことを特徴とする請求項1記載の活性炭の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、火力発電所等の発電用燃料として使用される重油、原油の燃焼により発生する重原油灰を利用した活性炭の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】活性炭は吸着機能を有する多孔質炭素材で、原料は、それを焼成して得られる炭材が活性化ガスと高温下で反応して多孔質炭材になるもの、例えば、鋸屑、素灰、木炭、ビート炭、石炭または石油ピッチとその炭化物などが主に用いられている。

【0003】これらの原料は、ほとんどが海外からの輸入に依存しているので量的安定の確保が必要となる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明は、火力発電所等で発電用燃料として使用される重油、原油の燃焼により大量に発生する重原油灰を利用して活性炭\*

＊を製造する新規な方法を提供することを目的とするものであって、重原油灰の再利用を図るとともに、活性炭の原料を安定的に供給しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】火力発電所等の発電用燃料として使用される重油、原油の燃焼により発生する重原油灰の主成分は炭素であるが、他にも多くの金属類およびアンモニアや硫酸等の成分を含有している。この発明は、造粒工程に先だち洗浄工程を設け、アンモニアや硫酸等の可溶性物質を除去し、造粒工程では重原油灰に対しバインダーとしてPVA、CMC等を20%、必要ならば界面活性剤を1%添加し造粒機において造粒し、以下600℃で1時間不活性ガス中で加熱し、炭化を行い、800～950℃で炭酸ガス、水蒸気により賦活を行うことにより実施される。

## 【0006】

【作用】この発明の方法により製造される活性炭は、重原油灰という廃棄物を利用しつつも、油分吸着性能およびフミン酸吸着性能において良好な結果を得ることができ。

## 【0007】

【実施例】以下、この発明の実施例を説明する。図1は、この発明の活性炭製造方法を示す工程ブロック図である。以下、各工程について説明する。重原油灰は、表1に示されているように、炭素を主な構成成分とするが、他に鉄、ニッケル等の金属成分やSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>を含有している。したがって、これらの成分を炭化工程に先だって効率よく取り除かなくてはならない。この発明においては前処理工程として水洗処理工程を設け、これらの物質の効果的溶出を行った。

## 【0008】

## 【表1】

試 料		試 料 1		
前 処 理 条 件		未 処 理	水 洗 後	酸 洗 後
含水率 (%)		27.4	65.8	63.7
組 成 %	Fe	0.9	0.8	0.8
	Al	0.3	0.3	0.3
	V	1.0	0.4	0.2
	Ni	0.7	0.4	0.4
	酸不溶解分	58.5	93.0	93.5
	SO <sub>4</sub>	16.0	<0.1	<0.1
	NH <sub>4</sub>	7.8	<0.1	<0.1
	C	51.6	91.2	91.7
	H	2.4	1.2	1.1
	N	7.4	0.7	0.7
	S	5.8	0.2	0.2

【0009】図2は、この発明の洗浄、乾燥試験の手順を示すブロック図である。洗浄処理試験においては、重原油灰に水を加え、これを約2時間攪拌し、1時間静置し、その上澄液を採取し、溶出成分の分析を行った。主要溶出物の水洗時の濃度、および濁度変化は図3に示されている。この結果から、洗浄水量を増加していくと、排液中の溶出濃度は減少していき、重原油灰の20倍量の洗浄水で洗浄すれば、排液中の濃度は50mg/l以下となり、また洗浄排液の濁度も、洗浄水量を増加すると、徐々に減少していくが、重原油灰の20倍量以上では沈降性が悪くなり、濁度が急激に上昇するという結果が得られた。したがって、この試験結果から洗浄工程における洗浄水量は、重原油灰の略20倍量が最も好ましく、これを目安として適宜調整される。

【0010】次に、脱水工程は遠心脱水により、3000rpmで5分間行い、その後風乾を行った。乾燥された重原油灰の組成分析を行ったところ、表1に示されているようにSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>、およびH、N、S成分はば\*

\*ば総てが溶出され、ニッケル、等の金属類もその多くを溶出していることが解った。さらに、水洗処理を実施することによって、表面や細孔に付着している塩分を溶解して除去し、細孔容積、比表面積を増加することができる。

【0011】次に、造粒工程の試験手順が図4に示されている。造粒条件は、バインダとして、PVA、CMC等を用い、さらに、造粒強度の改善のために、界面活性剤の併用を試みた。また、成型品の強度と造粒時の含水率との関係は、図5に示すごとく、成型品の強度は、造粒時の含水率の影響を受け含水率が高くなると強度が低下し、含水率が20%を越えると大幅に強度が低下するという結果が得られ、造粒時の含水率は、20%以内であることが好ましい。

【0012】さらに、バインダの添加量の影響に関する試験結果は、表2に示した通りである。

【0013】

【表2】

バインダ	バインダの 添加量(%)	界面活性剤の 添加量(%)	試験結果			備 考
			外 観	強 度	総 合	
PVA	10	1	◎	×	×	界面活性剤はPVA溶液に溶解して添加し、調湿する。 (造粒時含水率：約20%)
	20		○	◎	◎	
	30		△	○	○	
CMC	10	1	◎	△	△	界面活性剤はCMC溶液に溶解して添加し、調湿する。 (造粒時含水率：約20%)
	20		◎	◎	◎	
	30		◎	◎	◎	

【0014】この試験結果から、PVA、CMCでは、添加量を10%より20%に増やすと、強度の改善効果は認められるが、20%と30%の添加量の増加では、強度の改善は認められず、20%がもっとも好ましい。なお、造粒時の含水率は、いずれの場合も約20%とした。以上の試験結果から、乾燥灰重量の約20%のバインダを溶液で添加し、必要ならば乾燥灰重量の約1%の界面活性剤をバインダ溶液に添加して混合調整したバインダ液を乾燥灰と混合し、含水率を約20%まで乾燥した。

【0015】次に、上記の条件において造粒された原料を用い以下に示す条件下において、活性炭の試作および試験を実施した。

(1) 窒素ガス置換条件

- ・置換時間：30分
- ・使用ガス：窒素ガス
- ・窒素ガス流量：1l/min

(2) 炭化条件

- ・炭化温度：600℃

- ・昇温速度：5℃/min
- ・炭化時間：1時間
- ・使用ガス：窒素ガス
- ・窒素ガス流量：0.3l/min

(3) 賦活条件

- ・賦活温度：950℃
- ・昇温速度：6℃/min
- ・賦活時間：1～9時間
- ・使用ガス：炭酸ガス
- ・炭酸ガス流量：0.3l/min

これを賦活試験の運転パターンとして示したものは図6である。

【0016】賦活時間を1時間、3時間、6時間、9時間の各試料を用い、収率、破壊強度、ヨウ素吸着や、メチレンブルー脱色力の試験を実施した。その結果は、表3に示されている。

【0017】

【表3】

## 賦活試験結果

原 料	炭化条件	賦活条件	試 験 結 果		
	600℃	950℃	収 率 (%)	ヨウ素吸着力 (mg/g)	メチレンブルー 脱色力 (mg/g)
原 料 + PVA	1 h (N <sub>2</sub> )	—	86.6	19	< 2.5
		1 h (CO <sub>2</sub> )	79.6	116	7.0
		3 h (CO <sub>2</sub> )	68.9	166	7.7
		6 h (CO <sub>2</sub> )	49.5	189	10.7
		9 h (CO <sub>2</sub> )	41.0	172	16.9
原 料 + CMC	1 h (N <sub>2</sub> )	—	87.6	38	< 2.5
		1 h (CO <sub>2</sub> )	80.8	125	6.5
		3 h (CO <sub>2</sub> )	63.8	144	6.1
		6 h (CO <sub>2</sub> )	51.8	144	5.3
		9 h (CO <sub>2</sub> )	24.3	147	11.8

【0018】この試験結果から、PVA、CMCも収率は賦活時間の影響を受け、賦活時間が長いと収率が減少する傾向が認められる。一方既知の被吸着物質に対する吸着性能はヨウ素吸着力およびメチレンブルー脱色力の測定結果から明らかなように、収率が小さくなると増加する傾向が認められ、この試料に基づく試験によれば、3時間以上の賦活時間によって好ましい結果を得ることができた。

【0019】次に、このようにして製造された活性炭の排水油分吸着性能およびフミン酸合成排水COD吸着性能の試験を実施した。

## 1. 油分吸着性能

下記の試料、条件により試験を実施した。

## (1) 吸着剤

重原油灰利用活性炭/PVA加湿CO<sub>2</sub>、賦活品、および標準的性能を有する市販活性炭の2種を使用した。

## (2) 供試重油

低流動点低硫黄(LPPLS)重油を使用した。

## (3) 供試排水

酸性法によるCOD=3ppm、塩素イオン濃度=3、\*

20\*000ppmの発電所排水を使用した。

【0020】供試含油排水は、供試排水2lに、重油(LPPLS)を40μl加え密栓し、振とう機(振とう幅40mm、振とう回数300回/分)で24時間振とう後、濾紙にて濾過、試料水中の油分が約10ppmになるよう調整した。

## (4) 実験方法

油分約10ppmを含む含油排水200mlに対し、各活性炭を0.02g、0.04g、0.08g、0.12g、0.20g、0.40gを加え密栓し、振とう機(振とう幅40mm、振とう回数300回/分)により振とう後、濾紙にて濾過、濾液を四塩化炭素抽出赤外線油分計にて測定した。さらに、濾紙上の活性炭を蒸留水で洗い流した後、濾紙に吸着した油分を四塩化炭素にて抽出、抽出液を油分計にて測定し、濾液と濾紙との油分の合計を吸着残量とした。

## (5) 実験結果

油分分析結果は表4に示されている。

## 【0021】

## 【表4】

供 試 重 原 油	試 料 名	原水中 の油分	添加活性炭量/含油試料水					
			0.02g /200ml	0.04g /200ml	0.08g /200ml	0.12g /200ml	0.20g /200ml	0.40g /200ml
底流動点 低硫黄	重原油灰利 用活性炭	13.2	8.9	6.3	6.9	3.4	0.9	0.1以下
	市販活性炭	14.1	9.1	8.0	3.9	2.1	0.1以下	0.2

(単位: ppm)

【0022】以上の結果より、重原油灰利用活性炭と市販活性炭の油分吸着性能を比較すると、この発明の重原油灰利用活性炭は市販活性炭に多少劣るもののほぼ同等の吸着性能を有していることがわかった。

## 2. フミン酸合成排水COD吸着性能

### (1) 試験方法

フミン酸を純水にて調整してCOD<sub>mn</sub> 20mg/l程度にして、重原油灰利用活性炭と市販活性炭を、フミン

※ン酸合成排水1lに対し、0.1g、0.2g、0.4g、0.6g、1.0g、2.0g加えて6時間振とう後、濾紙にてろ過後、濾液のCOD<sub>mn</sub>を測定した。

### (2) 実験結果

活性炭添加量変化によるCOD<sub>mn</sub>分析結果表（フミン酸）は表5に示されている。

【0023】

【表5】

フミン酸	試料名	原水 COD	0.05g /500ml	0.1g /500ml	0.2g /500ml	0.3g /500ml	0.5g /500ml	1.0g /500ml
	重原油灰利用 活性炭		18.2	17.3	18.5	15.1	14.5	12.1
	市販活性炭		18.1	17.1	16.3	15.0	13.8	11.0

(単位: mg/l)

【0024】以上の実験結果からみて明らかなように、この発明に係る重原油灰利用活性炭はいずれの割合においても市販活性炭と比べフミン酸排水のCOD吸着性能は遜色なく、充分利用に供することが可能である。

### 【0025】

【発明の効果】以上説明した通り、この発明によれば、火力発電所において大量に発生する重原油灰を利用して活性炭を製造することが可能となり、とくに、この発明の方法において製造される活性炭は油分およびフミン質の吸着能において実用製品としての効果を発揮し、浄水用の活性炭としても有効なものである。

【0026】以上のように、この発明は従来の活性炭の原料として全く考慮されていなかった重原油灰を用いて、活性炭を製造する方法を提供するものであり、資源※

20※の有効活用を図るとともに、海外からの輸入に依存している活性炭の原料の安定確保のためにも有効なものである。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の活性炭製造方法を示すブロック図である。

【図2】洗浄、乾燥試験の手順を示すブロック図である。

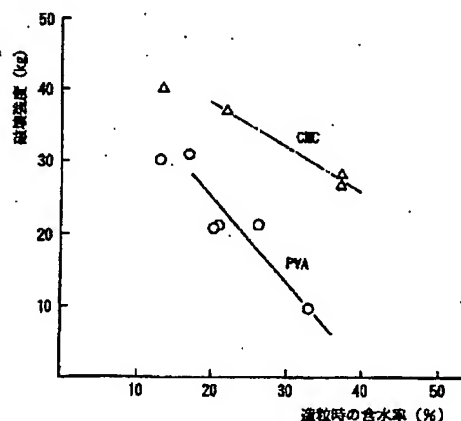
【図3】洗浄試験における主要溶出物の濃度・濁度を示す図である。

30 【図4】造粒工程の試験手順を示すブロック図である。

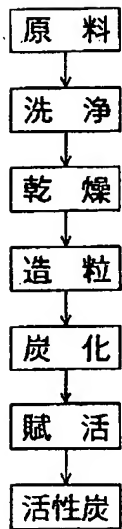
【図5】成型品の強度と造粒時の含水率の関係を示す図である。

【図6】賦活試験の運転パターンを示す図である。

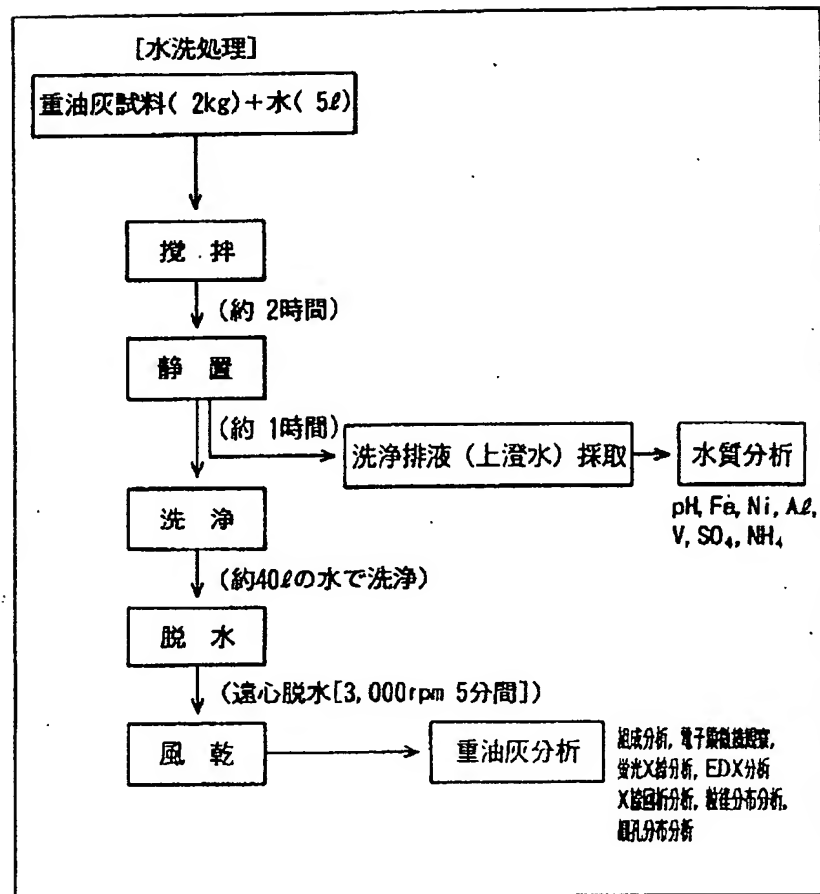
【図5】



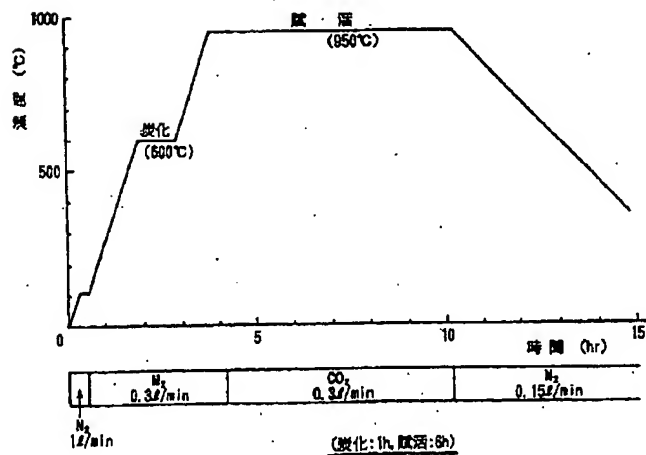
【図1】



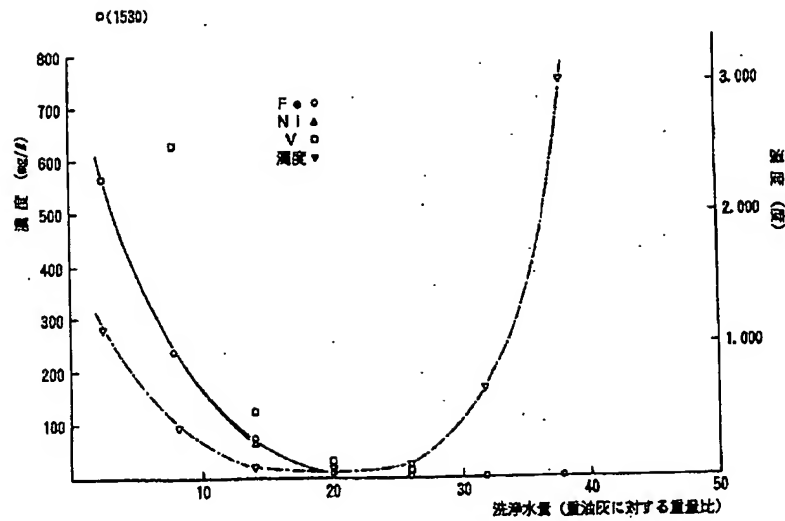
【図2】



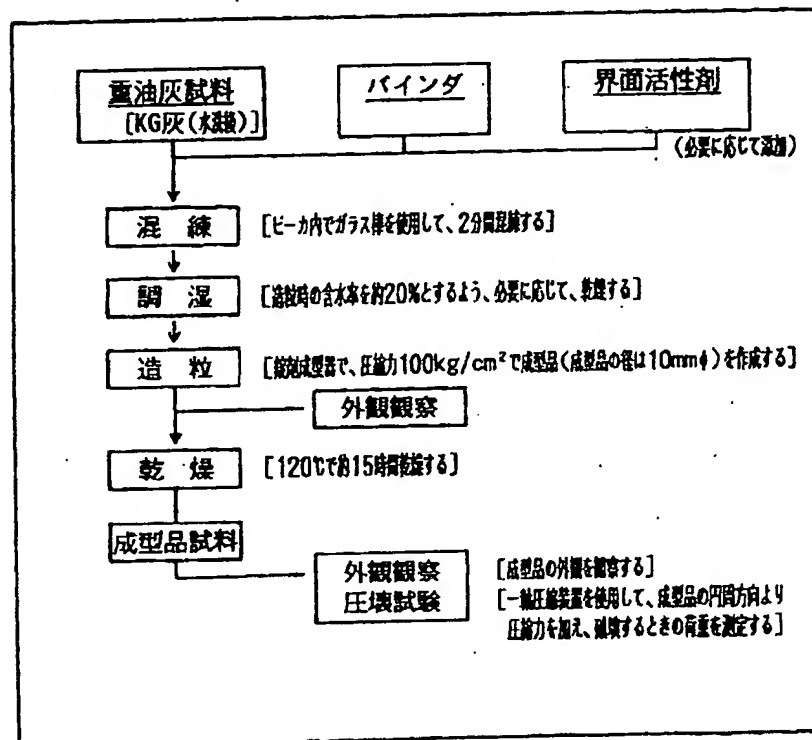
【図6】



【図3】



【図4】





フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I		技術表示箇所
C 1 0 L 7/00			B 0 9 B 3/00		3 0 1 M